

**Requested document:** [JP2003089585 click here to view the pdf document](#)

## **POROUS CERAMIC AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

Patent Number: JP2003089585  
Publication date: 2003-03-28  
Inventor(s): MIYANAGA TOMOMASA; UCHIMURA NOBORU; KOMURA OSAMU  
Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
Requested Patent: ☐ [JP2003089585](#)  
Application Number: JP20010278086 20010913  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C04B38/00; C04B41/85; C04B41/88; C04B41/91  
EC Classification:  
Equivalents:

### **Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a porous ceramic having a smooth surface, which is capable of being produced by a method suitable for productivity.

**SOLUTION:** The porous ceramic 1 is characterized in that the surface roughness (Ra) is  $<0.5 \mu\text{m}$  and the porosity is  $\geq 30\%$ . At least one element not contained at the inside of the porous ceramic 1 is contained in the surface area 1f (a depth of at most  $10 \mu\text{m}$  from the surface), and the composition ratio in the inside of the porous ceramic 1 is different from that of the surface area 1f. The porous ceramic having such a smooth surface can be used after forming a metal, oxide or nitride thin film or a patterned metal conductor on its surface.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-89585  
(P2003-89585A)

(43)公開日 平成15年3月28日(2003.3.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 4 B 38/00	3 0 3 3 0 4	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 4 G 0 1 9 3 0 4 Z
41/85		41/85	C
41/88		41/88	J
41/91		41/91	Z
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2001-278086(P2001-278086)

(22)出願日 平成13年9月13日(2001.9.13)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 宮永 倫正

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 内村 昇

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外4名)

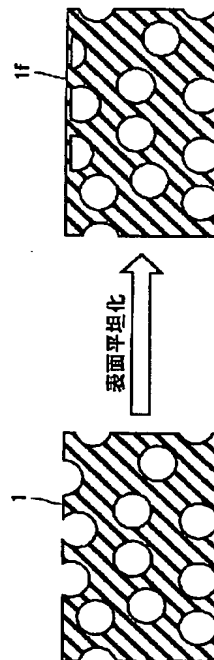
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質セラミックスとその製造方法

(57)【要約】

【課題】 生産性に適した方法により製造可能な、表面平滑性多孔質セラミックスを得ることを主要な目的とする。

【解決手段】 本発明に係る多孔質セラミックスは表面面粗度(Ra)が0.5μm未満で、気孔率が30%以上のセラミックス1からなる。多孔質セラミックス内部には含まれない元素の少なくとも1つを、表面領域1f(表面から10μm以内)に含有し、かつセラミックス内部と表面1fの組成比は異なる。このような表面平坦性多孔質セラミックスは、その表面に金属、酸化物または窒化物薄膜、あるいはパターンニングされた金属導体を形成して、用いることもできる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面面粗度（Ra）が0.5μm未満で、気孔率が30%以上のセラミックスからなる多孔質セラミックス。

【請求項2】 前記セラミックスの表面領域の構成元素は、セラミックスの構成元素を含み、かつセラミックスの内部の組成比とは異なることを特徴とする、請求項1に記載の多孔質セラミックス。

【請求項3】 前記セラミックスがアルミナ、シリカ、窒化ケイ素、窒化アルミ、炭化ケイ素の少なくともいずれかを含有することを特徴とする、請求項1または2に記載の多孔質セラミックス。

【請求項4】 前記セラミックスの主相が窒化ケイ素であり、該セラミックスの表面領域にAlを含有することを特徴とする、請求項1に記載の多孔質セラミックス。

【請求項5】 金属、酸化物または窒化物の薄膜が表面上に形成された、請求項1から4のいずれか1項に記載の多孔質セラミックス。

【請求項6】 パターニングされた金属導体が表面上に形成されていることを特徴とする、請求項1から4のいずれか1項に記載の多孔質セラミックス。

【請求項7】 気孔率が30%以上の多孔質セラミックス表面を、砥粒とセラミックスの固相反応を利用して加工することにより、多孔質セラミックスの表面を平坦化する、多孔質セラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、一般に多孔質セラミックスに関するものであり、より特定的には、各種構造材料および電子材料に使用される多孔質セラミックスに関する。この発明は、また、そのような多孔質セラミックスの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】多孔質セラミックスは、軽量、断熱性、易加工性、焼成時の高寸法精度（低収縮）、低誘電性などの優れた特性を有し、各種構造材料、フィルタ・真空チャック用部材、および絶縁部材（基板）、低誘電損失部材（基板）など電子材料への応用が期待できる。

【0003】しかし、多孔質セラミックスは表面に気孔による凹凸が存在するため、表面精度が十分でなく、上記用途に応用するためには、耐摩耗性や摩擦特性、または表面への機能性薄膜、導電パターンなどを形成する際の膜の密着性、平坦性、膜密度（ピンホール）、寸法精度および耐湿性等が劣るという問題があった。

【0004】そこで、多孔質表面を平滑化する方法として、緻密体セラミックスと同様に、表面を研削・研磨加工するか、または多孔質材表面にセラミックススラリーを含浸させた後、焼結し、表面を緻密化する方法などが報告されている（特開昭61-53146号公報、特開平01-164783号公報、特開平01-21577

8号公報、特公平01-47435号公報）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、緻密体と同様の方法で加工するだけでは、気孔による凹凸が残留するため、サブミクロンオーダーの平滑な表面を得ることが困難である。また、多孔質セラミックス表面にセラミックス、ガラス粒子などを堆積させるだけでは、十分平坦な表面を得ることは困難であり、堆積粒子の脱落など信頼性が低いものになってしまう。

【0006】さらに、多孔質材表面に緻密質セラミックスシートを積層するか、または緻密質セラミックススラリーを含浸して焼成する場合においては、緻密質セラミックス部分の収縮率が大きいと、セラミックスの緻密領域と多孔質領域で応力が発生し、基材が変形（反り）するか、目的とした緻密な層が形成されないか、または容易に剥離したり、十分な平滑性が得られない問題がある。また、製造プロセスとしても工程が増え、生産性が劣るなどの問題が生じる。

【0007】この発明は、上記のような問題点を解決するためになされたもので、生産性に優れた方法により製造可能な、表面平滑性多孔質セラミックスを提供することを目的とする。

【0008】この発明の他の目的は、そのような多孔質セラミックスの製造方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る多孔質セラミックスは、表面面粗度（Ra）が0.5μm未満で、気孔率が30%以上であるセラミックスからなる。

【0010】請求項2に記載の多孔質セラミックスは、請求項1に記載の多孔質セラミックスにおいて、上記セラミックスの表面領域の構成元素が、該セラミックスの構成元素を含み、かつ該セラミックスの内部の組成比とは異なることを特徴とする。

【0011】請求項3に記載の多孔質セラミックスは、請求項1または2に記載の多孔質セラミックスにおいて、上記セラミックスがアルミナ、シリカ、窒化ケイ素、窒化アルミ、炭化ケイ素の少なくともいずれかを含有することを特徴とする。

【0012】請求項4に記載の多孔質セラミックスは、請求項1に記載の多孔質セラミックスにおいて、上記セラミックスの主相が窒化ケイ素であって、該セラミックスの表面領域にAlを含有することを特徴とする。

【0013】請求項5に記載の多孔質セラミックスは、請求項1～4に記載の多孔質セラミックスにおいて、金属、酸化物または窒化物薄膜が表面上に形成されていることを特徴とする。

【0014】請求項6に記載の多孔質セラミックスは、請求項1～4に記載の多孔質セラミックスにおいて、パターニングされた金属導体が表面上に形成されていることを特徴とする。

【0015】請求項7に係る多孔質セラミックスの製造方法は、上記の多孔質セラミックスの製造方法に係る。気孔率が30%以上の多孔質セラミックス表面を、砥粒とセラミックスの固相反応を利用して加工することにより、多孔質セラミックスの表面を平坦化することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、その気孔率が30%以上、好ましくは50%以上であり、表面の面粗度(Ra)が0.5μm未満、好ましくは0.2μm未満、より好ましくは0.1μm未満である多孔質セラミックスが、各種構造材料、電子材料に適した機能を発現することができることを見出したことに基づいてなされたものである。

【0017】本発明の多孔質セラミックス基材は、公知の方法により製造することができ、アルミナ、シリカ、窒化ケイ素、窒化アルミ、炭化ケイ素などを用いることができる。各種構造材料、電子材料への応用には、機械的強度や熱伝導性の観点から窒化ケイ素、窒化アルミ、炭化ケイ素などが選択され、さらにはこれらの少なくとも1つを50vol%以上含有することが望ましい。また、耐候性(耐湿性)が必要な電子部品用途では、多孔質体が閉気孔からなることが望ましく、面粗度をさらに低減することもできる。

【0018】生産に適した方法で、かつ反りや内部応力などが発生せずに、高い寸法精度を保ちながら、十分な表面平滑性を得るためには、以下に述べる加工方法を用いることができる。

【0019】すなわち、多孔質基材であるセラミックスと固相反応を生じる固体物質を砥粒または研磨材として選択し、加工、研磨する(機械的エネルギーを加える)ことによって多孔質表面を平滑化する。

【0020】たとえば、気孔率50%の窒化ケイ素多孔質セラミックスを加工する際には、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子と $\text{SiO}_2$ 粒子を含む研磨砥粒を水に分散させて用いることにより、表面が平坦化した多孔質セラミックスを得ることができる。

【0021】平滑な多孔質体表面を得るためには、砥粒、研磨液、研磨速度(接触圧)の諸条件を適切に選択、制御することが必要である。砥粒粒子の粒径は0.1μm以下が望ましく、砥粒を分散した水溶液のpHを7以上に調整する。

【0022】水溶液のpHを7以上にした理由は次のとおりである。すなわち、本固相反応、または表面平滑化は、 $\text{Si}-\text{OH}$ 等の水酸基の生成の寄与が大きく、加工効率(または表面平滑度)を上げることができる。pH7未満でもできないことはないが、長時間の加工が必要であったり、表面平滑性が得られにくい場合がある。

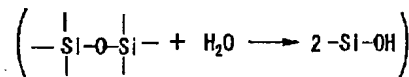
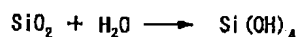
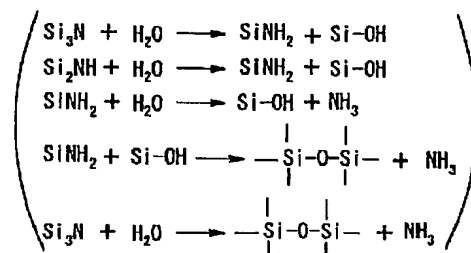
【0023】通常の場合、研磨砥粒は、多孔質セラミックスの組成物、またはその酸化物と固相反応を生じるも

の群から選択される。

【0024】メカニズムの詳細は必ずしも明確ではないが、単なる機械的エネルギーのみではなく、以下に示すような過程の酸化、溶解・再析出、固相拡散により表面の平坦化が進行する。

【0025】

【化1】



【0026】図1を参照して、得られた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔質セラミックス1の表面1fの面粗度(Ra)は、研磨条件にもよるが、0.5μm未満、好ましくは0.2μm未満、より好ましくは0.1μm未満である。セラミックス1の表層部は、Alが、その濃度が厚み方向に傾斜するように分散しており、Al、Si、O、Nの複合相(固相反応によって生じたセラミックス組成と砥粒組成からなる複合相)となっているが、セラミックス1の基材内部から表面領域まで連続した構造となっている。図1に示す実施例では、表面は閉気孔となっている。

【0027】表面の気孔を覆うように前述の固相拡散等を生じさせることもできるし任意の気孔を表面に残留させることもできる。表面の組成比が異なる領域は、表面から10μm未満、さらには5μm未満が好ましい。それ以上では、セラミックス多孔質体本来の特性を損なう場合がある。

【0028】本発明の特徴として、気孔率が30%以上、より好ましくは50%以上の多孔質セラミックスであって、表面の面粗度が0.5μm未満、好ましくは0.2μm未満、より好ましくは0.1μm未満である。

【0029】特に、気孔径が0.1μm以上、さらには1μm以上であっても、上記の平坦性が得られることにより、より広い範囲の用途への応用が可能になる。

【0030】また、多孔質セラミックス内部には含まれない元素の少なくとも1つを、表面領域(表面から10μm以内)に含有するか、または内部と表面領域の組成比が異なる場合がある。かかる表面平坦性多孔質セラミ

10

20

30

40

50

ックスは、その表面に金属、酸化物または窒化物薄膜あるいはパターニングされた金属導体を形成して用いることもでき、この場合の表面粗度は表面膜と多孔質セラミックスの界面粗度により示される。

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例と比較例を説明する。

サンプル番号	セラミックス	焼結助剤	気孔率	閉気孔比率	砥粒	砥粒比率	PH	面粗度
1(比較例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	0	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.07
2(比較例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	15	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.08
3(実施例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	30	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.1
4(実施例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	50	<1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.15
5(実施例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	70	<1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.3
6(実施例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	50	<1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	4	1
7(実施例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	50	<1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	6	0.48
8(実施例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	50	<1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	7	0.4
10(比較例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	0	-	ダイヤモンド	-	8	0.03
11(比較例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	15	20	ダイヤモンド	-	8	0.5
12(比較例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	30	2	ダイヤモンド	-	8	1.5
13(比較例)	窒化ケイ素	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	50	<1	ダイヤモンド	-	8	3.2
14(比較例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	0	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.03
15(比較例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	18	40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.03
16(実施例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	31	70	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.04
17(実施例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	75	88	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.04

【0034】表1中、サンプル番号1-13のものは、開気孔のサンプルであり、サンプル番号14-17は閉気孔のサンプルである。

【0035】サンプル番号1-13の各多孔質セラミックスの混合、造粒、成形、焼結は公知の方法で行なった。各サンプルの気孔率は表1に示した。気孔径のサイズは0.5~5μmである。記載している砥粒を水に5vol%の割合で分散させ、pHを表1記載の値に調整して、表面加工を実施した。サンプル番号3-5と16、17の表面領域には表面から3μmの範囲に、AlがSiに対して2:3~8:2(Si:Al)の範囲の比率で存在しており、3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>(ムライト)の生成も確認された。

【0036】比較例であるサンプル番号10-13では組成の変動はほとんど確認されなかった。ダイヤモンド

【0032】実施例1

表1に示すとおり多孔質体を作製し、表面加工を所定の条件により実施した。

【0033】

【表1】

砥粒を用いた場合は基材と固相反応が生じない(または無視できるレベル)ので、従来の機械的作用のみによる研磨の場合と同様で、多孔質基材では表面の凹凸が残り、平滑が得られないのである。

【0037】セラミックスとしては、他に、アルミナ、シリカ、窒化アルミ、炭化ケイ素を用いることもできる。その場合、使用する砥粒として、表2に示すように、アルミナでは、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiO<sub>2</sub>を用い、シリカでは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiO<sub>2</sub>を用い、窒化アルミの場合はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>を用い、炭化ケイ素の場合はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiO<sub>2</sub>の組み合わせを用いるのが好ましい。

【0038】

【表2】

サンプル番号	セラミックス	焼結助剤	気孔率	閉気孔比率	砥粒	砥粒比率	PH	面粗度
18(実施例)	アルミナ	-	50	-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.08
19(実施例)	シリカ	-	50	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	5:3:2	8	0.12
20(実施例)	窒化アルミ	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	5:3:2	8	0.2
21(実施例)	炭化ケイ素	-	50	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	5:3:2	8	0.4

【0039】このような組み合わせにすれば、表2に示すように表面面粗度(Ra)を0.5μm未満とすることができる。サンプル番号18と20では、表面から5μmの範囲にSiが、サンプル番号19と21では表面から5μmの範囲にAlが存在する領域が確認された。

【0040】実施例1のサンプル番号14~17、および後述する実施例2の多孔質セラミックスの製造方法は次の通りである。

【0041】すなわち、平均粒径1μmのSi粉末と焼結助剤として、平均粒径0.8μmの表1記載のEr<sub>2</sub>

O<sub>3</sub>をSi粉末に対し10wt%準備した。各粉末はいずれも市販のものである。尚、Si粉末表面の酸素量は、不活性ガス融解、赤外線検出法で測定し、SiO<sub>2</sub>換算で0.7mol%であることを予め確認したものを用意した。準備した各粉末をエチルアルコールを溶媒として、24時間ボールミル混合した。混合後、自然乾燥し、乾式プレスを用いて、φ23×3mmのサイズに成形した。この成形体を大気圧の窒素雰囲気中で周波数28GHzのマイクロ波加熱により、1300℃で3時間保持した後、1600℃に昇温し、3時間保持した。これにより、気孔率75%のものが得られた。

【0042】また、1300℃ 30時間+1900℃ 3時間 (気孔率0%)

1300℃ 3時間+1800℃ 30時間 (気孔率18%)

1300℃ 3時間+1650℃ 3時間 (気孔率31%)

と熱処理条件を変更し、気孔率を調整した。

【0043】全気孔率は、焼結体の寸法と重量から見掛けの密度を算出し、また理論密度を焼結助剤の添加量か

ら混合則により計算して求め、次の式から求めた。

【0044】1-見掛け密度/理論密度 ×100%

閉気孔比率は、水銀ポロシメーターにより、閉気孔容積を測定し、次の式により算出した。(全気孔容積-閉気孔容積)/全気孔容積×100(%)

#### 実施例2

表面平滑性多孔性セラミックスの特徴の例として、表面伝送路上の信号の伝送損失を測定した。

【0045】表1中の14-17の閉気孔のサンプルを5mm×2mm×0.25tとなるように仕上げ加工した後、基板表面にマスク蒸着でAuをメタライズすることにより、マイクロストリップラインを形成した。マイクロストリップラインの線幅は0.9mmとした。また、5mm×2mm×0.1mmtのコパル板を切出し、その表面にAuメッキを2μmの厚みで施したものをベース層として用い、基板の裏面にロウ付けして、マイクロストリップ基板を生成した。結果を、表3に示す。

【0046】

【表3】

サンプル番号	セラミックス	焼結助剤	気孔率	閉気孔比率	砥粒	砥粒比率	PH	面粗度	伝送損失
22(比較例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	75	88	ダイヤモンド	-	-	3.6	12
23(比較例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	75	88	ダイヤモンド	-	-	1.6	6
24(比較例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	75	88	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	4	0.6	3
25(比較例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	0	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.03	1.2
26(比較例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	18	40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.03	2.1
27(実施例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	31	70	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.04	0.5
28(実施例)	窒化ケイ素	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%)	75	88	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	8:2	8	0.04	0.3

【0047】今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0048】

【発明の効果】以上説明したとおり、この発明によれ

ば、平滑な表面を有する多孔質セラミックスが得られるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 表面平滑性多孔質セラミックスが得られる工程の概念図である。

【符号の説明】

1 セラミックス、1f 表面。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小村 修

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 4G019 FA11 GA02 GA04